

DOI:10.3969/j.issn.1674-1951.2019.03.013

超临界直流炉酸洗和酸洗废液处理技术分析

Analysis on pickling and pickling waste liquid treatment technology for
supercritical once-through boiler

高锦, 杨薇

GAO Jin, YANG Wei

(华能太原东山燃机热电有限责任公司, 太原 030040)

(Huaneng Taiyuan Dongshan Gas Power Company Limited, Taiyuan 030040, China)

摘要:对某超临界压力直流炉使用 EDTA-H₂SO₄ 加表面活性剂和卡普塔克斯缓蚀剂的酸洗工艺过程进行了介绍和技术分析, 此工艺酸洗效果良好。冲洗水采用过滤沉降处理, 对酸洗废液进行降解和蒸发。在原废液处理方法及工艺的基础上进行了改进, 处理后的废液可以达到国家规定的排放标准。

关键词:超临界; 直流炉; 酸洗; 冲洗水; 酸洗废液处理; 适用性

中图分类号:X 773

文献标志码:B

文章编号:1674-1951(2019)03-0049-04

Abstract: Pickling process of a once-through boiler is introduced and analyzed. The pickling takes EDTA-H₂SO₄ plus surfactant and Captax corrosion inhibitor and pickling effect is satisfying. The washing water is filtered and sedimentate and pickling wastewater is degraded and evaporated. Improvement is made on the base of original wastewater treatment method, and the treated waste liquid can meet the national emission standards.

Keywords: supercritical; once-through boiler; pickling; washing water; pickling waste liquid treatment; applicability

0 引言

某电厂 500 MW 超临界直流锅炉型号为 ПП-1650-25-545-БТ, 蒸发量为 1 650 t/h。机组酸洗采用了 EDTA-H₂SO₄ 加表面活性剂和卡普塔克斯缓蚀剂的工艺。此酸洗工艺在国内使用较少, 缺少可借鉴经验。此工艺适用于庞大、复杂且酸洗流量与参数要求较高的电厂, 在酸洗过程中须克服酸洗参数调整、堵管、系统内漏等困难。该电厂酸洗后的垢量去除率、腐蚀速率及钝化膜均达到标准要求。

1 酸洗的主要技术参数要求

按酸洗工艺要求, 主要技术参数控制如下。

(1) 第 1 阶段酸洗, 配制质量分数为 0.800% ~ 1.200% 的 EDTA 二钠盐、质量分数为 0.025% 的卡普塔克斯(缓蚀剂)、质量分数为 0.150% 的 ОП-10 (表面活性剂), 并用 H₂SO₄ 调 pH 值至 2.50 ~ 3.80, 将清洗温度调至 100 ~ 125 ℃。

(2) 第 2 阶段酸洗, 采用质量分数为 0.500% ~

0.700% 的 EDTA 二钠盐、质量分数为 0.025% 的卡普塔克斯、质量分数为 0.150% 的 ОП-10, 并用 H₂SO₄ 调 pH 值至 2.50 ~ 3.80, 将清洗温度调至 100 ~ 125 ℃。

酸洗后残余垢量须小于 25.00 g/m², 腐蚀速率小于 10.00 g/(m²·h)。

2 酸洗的范围及系统

2.1 酸洗的范围

由于超临界直流炉对水质的要求比较高, 相应的对锅炉的酸洗范围要求要比汽包炉的范围要广, 这也是直流炉酸洗的特点之一。其酸洗范围包括高压给水系统及高压加热器水侧管道, 锅炉的省煤器、水冷壁、汽汽换热器、过热器、再热器、主汽管道、再热器管道、减温水管道、部分主凝结水管道和除氧器, 其中过热器、再热器、再热器管道、汽汽换热器、减温水管道在汽包炉酸洗时一般不进行清洗。

2.2 酸洗系统

锅炉和再热系统的化学清洗是沿所有管道的汽水分支同时进行的, 清洗回路为: 除氧器→酸洗泵→高压给水系统→锅炉→汽汽热交换器→再热器→热交换器→除氧器。在构成上述闭式大循环的同时, 在酸洗泵出口的进酸管上引两根管分别到一次蒸汽

入口的点火分离器和再热器处,其目的是提高一次蒸汽和二次蒸汽系统管道内的流速,以便加强与新鲜药液的接触,增加酸洗的效果。

酸洗加热系统利用高压加热器为酸洗回路进行加热。

酸洗废液及冲洗水通过酸洗排放系统排至专门的酸洗废水处理系统。

3 酸洗的准备工作

3.1 酸洗小型试验

酸洗前须进行小型试验,了解主要技术数据是否符合标准,掌握参数变化对酸洗效果的影响,为酸洗过程中最佳工况的确定提供数据。试验中发现酸洗药液的 pH 值控制在 2.50 以下酸洗效果及酸洗速度较好。按该酸洗工艺要求的参数,小型试验可将腐蚀速率控制在 $3.00\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以下。

3.2 清洗前的割管检查

化学清洗前分别对某电厂锅炉受热面的 15 个部位进行割管检查,以确定各处管样的现状和腐蚀情况和比较确定之后进行的酸洗的效果,割管检测垢量见表 1。

4 EDTA-H₂SO₄ 酸洗工艺实施过程

4.1 生水冲洗

用生水对酸洗系统分段进行正、反方向冲洗,各个分段部分设立排水点,正、反方向冲洗完毕后,建立正方向大回路冲洗,冲洗合格后将系统内的水排空,并用除盐水对系统进行冲洗和置换。

4.2 摸管检查

酸洗系统除盐水置换合格后,加氨水调节冲洗水 pH 值到 10.50,投高压加热器对酸洗系统循环升温,当温度达到 40℃ 时,对过热器、再热器、水冷壁进行摸管检查,检查受热面管的温度,看管路通水是否通畅。整个升温摸管过程进行 10 h。

4.3 第 1 阶段 EDTA-H₂SO₄ 清洗

系统升温达到 100℃ 时,开始向系统中加入表面活性剂 ОП-10 和卡普塔克斯缓蚀阻垢剂,然后加入 EDTA 二钠盐,用 H₂SO₄ 调 pH 值,保持酸洗液中 EDTA 二钠盐质量分数在 0.800%~1.200%、卡普塔克斯质量分数为 0.025%、ОП-10 质量分数为 0.150%,调 pH 值至 2.50~3.80,将清洗温度调至 100~125℃。

锅炉的第 1 阶段的酸洗时间设置为 21~26 h 为宜,最终酸洗液的全铁(Fe²⁺、Fe³⁺ 离子的总和)质量分数达到 0.790%,废液排至酸洗中和处理池,此时采样点的酸洗液参数见表 2。每次酸洗第 1 阶段约可消耗 EDTA 二钠盐 15 t、卡普塔克斯 4 t、ОП-10(表面活性剂)2 t、浓硫酸(≥93%)15 t。

4.4 第 1 阶段后水冲洗

除盐水冲洗至全铁质量浓度小于 50 mg/L,准备第 2 阶段酸洗。

4.5 第 2 阶段 EDTA-H₂SO₄ 清洗

按第 1 阶段相同的方式加入酸洗药剂,但 EDTA 二钠盐的质量分数保持在 0.500%~0.700%,其他条件和第 1 次酸洗完全相同。

4.6 第 2 阶段水冲洗

用氨水调酸洗液 pH 值 >9.50,用除盐水冲洗

表 1 酸洗前管样垢量
Tab.1 Scaling of tube samples before pickling

序号	管样部位	垢量测试结果/ (g·m ⁻²)	备注	序号	管样部位	垢量测试结果/ (g·m ⁻²)	备注
1	省煤器右侧	198.74	必要测试条件	9	汇流烟道左前	27.19	腐蚀速率:1.27 g/(m ² ·h)
2	省煤器左侧	83.84	试验药剂:250 mL 清洗液	10	汇流烟道左后	34.47	腐蚀速率:2.43 g/(m ² ·h)
3	下辐射区左侧	79.78	试验药剂:2% 羟 乙酸	11	一级屏左后	72.16	腐蚀速率:1.92 g/(m ² ·h)
4	下辐射区前侧	62.58	试验药剂:1% 柠 檬酸	12	一级屏右前	67.64	
5	下辐射区右侧	101.59	试验药剂:0.5% 缓蚀剂	13	三级屏右侧	34.91	
6	下辐射区后侧	83.84	试验温度:90℃	14	一级再热左后	66.26	
7	顶棚左侧	41.90		15	一级再热右前	102.42	
8	顶棚右侧	78.30	腐蚀速率:2.14 g/(m ² ·h)				

表 2 第 1 阶段酸洗主要数据
Tab.2 Main index after first stage pickling

编号	取样点					
	酸洗泵出口		酸洗泵入口		除氧气入口	
	pH 值	全铁/%	pH 值	全铁/%	pH 值	全铁/%
1	5.40		7.90			
2	2.70	0.19	6.30	0.21	6.23	0.20
3	2.80	0.26	5.96	0.25	5.94	0.30
4	2.72	0.37	5.42	0.37	5.86	0.38
5	2.40	0.48	5.90	0.48	6.20	0.49
6	3.30	0.54	5.70	0.52	5.65	0.52
7	3.44	0.57	5.70	0.56	5.40	0.56
8	3.36	0.61	5.77	0.52	5.50	0.61
9	3.36	0.63	5.80	0.63	5.39	0.63
10	2.47	0.66	4.32	0.67	3.39	0.61
11	2.45	0.70	3.01	0.71	3.20	0.68
12	2.38	0.74	3.00	0.73	3.14	0.71
13	2.58	0.78	3.01	0.78	3.34	0.73
14	2.54	0.78	3.04	0.79	3.38	0.79

至全铁质量浓度小于 50 mg/L,准备钝化。

4.7 钝化

用乙醛肟加氨水进行钝化。用氨水调 pH 值至 9.50~10.50,乙醛肟质量浓度为 800~1 000 mg/L,温度 100~110 ℃,钝化 24 h。割管检查,内壁有一层均匀的黑色的 Fe₃O₄ 致密氧化膜。

4.8 酸洗后割管检查

酸洗后对酸洗前的割管部位重新割管检查,割管管样化学分析的结果见表 3。

5 酸洗结果

由机组酸洗后管样垢量分析结果可知,酸洗后垢的残余量均小于规定标准(25.00 g/m²)^[1],经钝化后在管内壁形成了一层黑色的致密氧化膜,酸洗

效果良好,本次采用的 EDTA-H₂SO₄ 酸洗及钝化工艺都取得了成功。

6 酸洗废液处理方案

将锅炉酸洗废液排放至专门的酸洗废液中和处理池,冲洗水排放至过滤沉淀池。酸洗废液的处理方法是自然降解和蒸发,即将废液排入贴有玻璃钢防腐层的贮存池中,利用自然爆气降解蒸发。冲洗水排入过滤沉降池进行自然沉降处理。

7 废液处理方法及改进的工艺

7.1 处理方法

为解决清洗废液的排放问题,须对其处理以达到国家规定的排放标准。EDTA-H₂SO₄ 清洗废液

表 3 酸洗后的割管检查结果

Tab.3 Cutting-pipe inspection results after pickling

序号	管样部位	垢量测试结果/ (g·m ⁻²)	备注	序号	管样部位	垢量测试结果/ (g·m ⁻²)	备注
1	省煤器右侧	6.82	管内壁有一层黑色的致密氧化膜	8	顶棚右侧	12.80	腐蚀速率:2.20 g/(m ² ·h)
2	省煤器左侧	5.46		9	汇流烟道左前	1.20	腐蚀速率:1.97 g/(m ² ·h)
3	下辐射区左侧	7.26		10	一级屏左后	29.40	
4	下辐射区前侧	8.49		11	一级屏右前	30.86	
5	下辐射区右侧	21.40		12	三级屏右侧	25.10	
6	下辐射区后侧	20.74		13	一级再热左后	11.30	
7	顶棚左侧	16.70					

主要是由 EDTA 铁盐、硫酸盐、硫酸、缓蚀剂及少量油脂组成。根据成分,处理废液的方法是去除有机物化学需氧量 (COD) 以及重金属盐。EDTA、铁离子采用沉淀法去除,由于铁盐干扰了 EDTA 在酸性条件下的析出,因此先在碱性条件下将铁离子以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的形式去除。少量油脂和缓蚀剂采用吸附法去除。重金属盐在高碱性条件下以氢氧化物沉淀的形式去除。

7.2 处理工艺

先加碱调废液 pH 值至 12.00 ~ 13.00,并通空气氧化,同时加絮凝剂,使铁离子全部沉淀;将沉淀分离,后在滤液加硫酸调 pH 值至 3.00 ~ 3.50,使 EDTA 以沉淀形式析出;过滤,滤液经活性炭吸附后,加 Na_2CO_3 调 pH 值为 6.00 ~ 9.00 后排放,废液处理流程如图 1 所示。

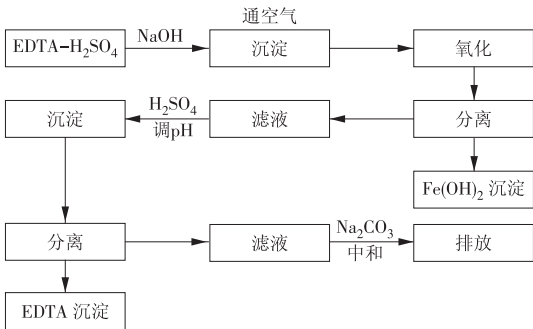


图 1 酸洗废液处理流程

Fig.1 Pickling waste liquid treatment process

7.3 仪器药品

酸洗废液处理试验的仪器有 COD 测定仪、pH 表、原子吸收光度仪、常规化学分析玻璃器皿等。

试验药品均采用工业品,包括 NaOH, Na_2CO_3 , H_2SO_4 , 絮凝剂和活性炭。

7.4 测试方法

酸洗废液处理试验采用国标规定的测试方法。

(1)NaOH 加入量。取酸洗液 1 000 mL,加质量分数为 40% 的 NaOH,同时加入助凝剂。调整溶液的 pH 值为 12.50,需加 NaOH 溶液 82 mL。然后通空气搅拌 2 h,经检查, Fe^{2+} 已全部转化为 Fe^{3+} ,静止沉淀,将沉淀过滤。经检测滤液中的 Fe 及重金属已除去。

(2) H_2SO_4 加入量。此步骤是将 EDTA 以沉淀形式去除。取 1 000 mL 滤液,向其中加 H_2SO_4 调整溶液 pH 为 3.20,需加浓硫酸 18 mL。放置 3 d,EDTA 以沉淀析出。将沉淀过滤。试验共得沉淀 2.4 g,滤液的 COD 为 162 mg/L。

(3)活性炭吸附试验。经上述处理,COD 尚高

于二级水体排放标准 (COD < 150.0 mg/L)^[2],因此进行了活性炭吸附试验。活性炭采用媒质活性炭,装填成柱,让滤液以一定流速通过,滤后检测 COD 值为 24.6 mg/L。

(4)重金属盐的去除。EDTA - H_2SO_4 全行程清洗涉及机组各个部位,由于机组使用大量合金钢,清洗废液中含有重金属元素,依国家规定必须将其去除。重金属元素在碱性条件下溶解度很低,加碱处理可将其除去。经以上处理后,废液 pH 值及重金属含量见表 4。

表 4 滤液 pH 值及重金属含量

Tab.4 pH and heavy metal content of the filtrate

序号	项目	处理前 废液	处理后 废液	国标
1	pH 值	2.53	6.45	6.00 ~ 9.00
2	$\text{COD}_{\text{cr}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2 867.0	24.6	100.0
3	$\text{Cr}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.015	<0.004	1.500
4	$\text{Mn}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	6.840	<0.010	
5	$\text{Ni}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.070	<0.010	1.000
6	$\text{As}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	未检出	未检出	1.000
7	$\text{Pb}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	未检出	未检出	0.500

注:以上重金属数据测试采用原子吸收法。

从上表可以看出,经处理后的废液符合国标 GB 8978—1996 中的一级排放标准。处理后的废液排入污水自然净化装置氧化塘,经进一步处理后与其他经处理后的污水一起喷洒道路或灌溉植被。

8 结论

本文采用 EDTA - H_2SO_4 加表面活性剂和缓蚀剂卡普塔克斯对锅炉进行全程清洗,达到了良好的酸洗效果,为同类型机组进行酸洗积累了经验。通过上述方法将酸洗废液处理后,重金属和 COD 含量均可以达到国家规定的废液排放标准。

参考文献:

[1]火力发电厂锅炉化学清洗导则 :DL/T 794—2012[S].
[2]污水综合排放标准:GB 8978—1996[S].

(本文责编:陆华)

作者简介:

高锦(1972—),男,辽宁西丰人,工程师,从事化学环保、技术监督、管理工作(E-mail:ymgaojin1972@126.com)。

杨薇(1991—),女,辽宁铁岭人,助理工程师,从事化学环保技术监督、管理工作(E-mail:306859594@qq.com)。